

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-180892

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 M 8/02

識別記号 庁内整理番号  
Y

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全8頁)

(21)出願番号 特願平6-337937

(22)出願日 平成6年(1994)12月26日

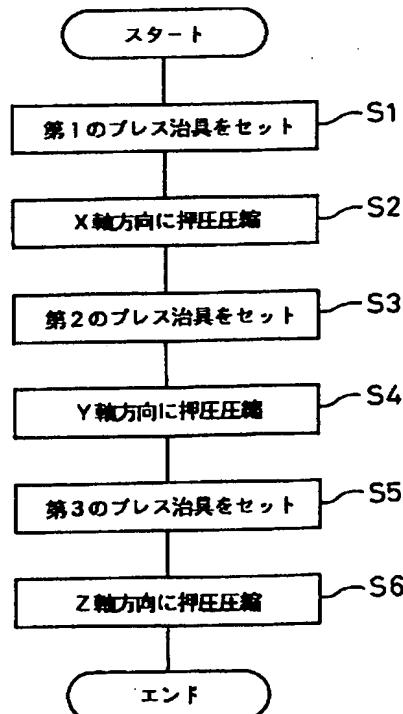
(71)出願人 000003207  
トヨタ自動車株式会社  
愛知県豊田市トヨタ町1番地  
(72)発明者 東出 一規  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
(74)代理人 弁理士 下出 隆史 (外1名)

### (54)【発明の名称】 燃料電池用集電体の製造方法

#### (57)【要約】

【目的】 いずれの方向においても固有抵抗の低い集電体を製造することで、燃料電池の性能の向上を図る。

【構成】 热膨張黒鉛の粉末をプレス治具に充填して、X軸、Y軸、Z軸の3方向から順に押圧圧縮する。この結果、熱膨張黒鉛粉末の各結晶の配向は上下方向および横方向などのランダムな方向となり、集電体は特定方向に固有抵抗が高いといったことがなくなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 集電体材料を型に充填して加圧圧縮することにより、燃料電池用の集電体を製造する燃料電池用集電体の製造方法において、

前記加圧圧縮を複数の方向から行なうことを特徴とする燃料電池用集電体の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の燃料電池用集電体の製造方法であって、前記集電体材料は、導電性物質を添加したものである燃料電池用集電体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、燃料電池に備えられる集電体を製造する燃料電池用集電体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、燃料の有しているエネルギーを直接電気的エネルギーに変換する装置として燃料電池が知られている。燃料電池は、通常、電解質膜を挟んで一対の電極を配置するとともに、一方の電極の表面に水素等の燃料ガスを接触させ、また他方の電極の表面に酸素を含有する酸素含有ガスを接触させ、このとき起こる電気化学反応を利用して、電極間から電気エネルギーを取り出すようにしている。燃料電池は、燃料ガスと酸素含有ガスが供給されている限り高い効率で電気エネルギーを取り出すことができる。

【0003】 ところで、こうした燃料電池は、電解質膜と一対の電極とからなる接合体を複数積層することで、高出力を実現している。このため、燃料電池は、通常、接合体と接合体との間に集電体と呼ばれる部材を配置して、複数の接合体を直列接続する構造としている。

【0004】 こうした集電体は、通常、黒鉛化炭素を材料として、次のようにして製造される。図 9 に示すように、雌型 A 1 を用意し、この雌型 A 1 に黒鉛粉末 A 2 を詰めて、その雌型 A 1 に嵌合する雄型 A 3 で黒鉛粉末 A 2 を加圧圧縮して製造される（特開平 3-167752 号公報）。この製造方法により、電気電導性、耐食性、熱伝導性に優れ、かつガス不透過性を満たす集電体が製造される。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、前記従来の技術では、黒鉛粉末を一方向からだけ加圧して集電体を製造していることから、黒鉛粉末の結晶方向が一方向に揃い、特定方向に固有抵抗が高い集電体が製造される問題が生じた。

【0006】 集電体の材料である黒鉛は、図 10 に示すように、ハニカム構造の六角層を積層した結晶構造をもち、その六角層平面内の炭素原子は互いに強い共役二重結合で結ばれており、その積層した層間は弱いファン・デア・ワールス力で結ばれている。こうした黒鉛の粉末

が一方向から加圧圧縮されると、ランダムに存在していた各結晶の配向が一方向に揃い、各結晶が鱗片状にきれいに並んだ形となる。このため、各結晶の面方向（六角層平面の方向）では低い固有抵抗となるが、各結晶の積層方向（六角層平面に垂直な方向）では、層間に空間が生じていることから、高い固有抵抗となる。実際、積層方向の固有抵抗は面方向の固有抵抗の約 50 ~ 100 倍もの大きさを示した。こうした問題は、当然、燃料電池の性能を低下するに至った。

10 【0007】 この発明の燃料電池用集電体の製造方法は、こうした問題に鑑みてなされたもので、いずれの方向においても固有抵抗の低い集電体を製造することで、燃料電池の性能の向上を図ることを目的としている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 このような目的を達成すべく、前記課題を解決するための手段として、以下に示す構成をとった。

【0009】 即ち、本発明の請求項 1 記載の燃料電池用集電体の製造方法は、集電体材料を型に充填して加圧圧縮することにより、燃料電池用の集電体を製造する燃料電池用集電体の製造方法において、前記加圧圧縮を複数の方向から行なうことを、その要旨としている。

【0010】 こうした構成の燃料電池用集電体の製造方法において、前記集電体材料は、導電性物質を添加したものとしてもよい。

## 【0011】

【作用】 以上のように構成された請求項 1 記載の燃料電池用集電体の製造方法によれば、加圧圧縮を複数の方向から行なっていることから、集電体材料の結晶の配向を上下方向および横方向などのランダムな方向として集電体を製造することができる。このため、この製造方法で製造される集電体は、特定の方向に固有抵抗が高くなるようなことがない。

【0012】 請求項 2 記載の燃料電池用集電体の製造方法によれば、導電性物質を添加していることから、結晶間にその導電性物質が充填されることになる。このため、複数の方向から押圧圧縮することで各結晶の配向をランダムな方向とした上で、さらに、結晶の層間の固有抵抗をより一層低下する。

## 【0013】

【実施例】 以上説明した本発明の構成・作用を一層明らかにするために、以下本発明の好適な実施例について説明する。

【0014】 まず、第 1 実施例としての燃料電池用集電体の製造方法により製造された集電体を使用した固体高分子型燃料電池 10 の構成について先に説明する。図 1 は、この固体高分子型燃料電池 10 の構造図である。この図に示すように、固体高分子型燃料電池 10 は、単一のセルとして、電解質膜 11 と、この電解質膜 11 を両側から挟んでサンドイッチ構造とするガス拡散電極とし

てのカソード12およびアノード13と、このサンドイッチ構造20を両側から挟みつつカソード12およびアノード13とで材料ガスおよび燃料ガスの流路を形成する集電体15とにより構成されている。

【0015】電解質膜11は、高分子材料、例えばフッ素系樹脂により形成されたイオン交換膜であり、湿潤状態で良好な電気電導性を示す。ここでは、米国E.I.デュポン社製の商標名ナフィオン(Nafion)を使用する。

カソード12およびアノード13は、炭素繊維からなる糸で織成したカーボンクロスにより形成されており、このカーボンクロスの表面には、触媒としての白金または白金と他の金属からなる合金等を担持したカーボン粉が塗布されている。

【0016】白金を担持したカーボン粉は次のような方法で作成されている。塩化白金酸水溶液とチオ硫酸ナトリウムを混合して、亜硫酸白金錯体の水溶液を得る。この水溶液を攪拌しながら、過酸化水素水を滴下して、水溶液中にコロイド状の白金粒子を析出させる。次に担体となるカーボンブラック(例えばVulcan XC-72(米国のCABOT社の商標)やデンカブラック(電気化学工業株式会社の商標)を添加しながら、攪拌し、カーボンブラックの表面にコロイド状の白金粒子を付着させる。次に溶液を吸引ろ過または加圧ろ過して白金粒子が付着したカーボンブラックを分離した後、脱イオン水(純水)で繰り返し洗浄した後、室温で完全に乾燥させる。

【0017】次に、凝集したカーボンブラックを粉碎器で粉碎した後、水素還元雰囲気中で、250°C~350°Cで2時間程度加熱することにより、カーボンブラック上の白金を還元するとともに、残留していた塩素を完全に除去して、白金を担持したカーボン粉が完成する。ここでは、カーボンブラックの重量に対して白金の重量が20[%](重量%)になるようにして制作している。

【0018】集電体15は、ち密質のカーボンプレートにより形成されている。集電体15は、カソード12の表面とで材料ガスである酸素含有ガスの流路をなすと共にカソード12で生成する水の集水路をなす酸素含有ガス流路15aを形成し、また、アノード13の表面とで燃料ガスである水素ガスと水蒸気との混合ガスの流路をなす水素ガス流路15bを形成する。なお、この集電体15の製造方法については後ほど詳しく説明する。

【0019】以上説明した電解質膜11、カソード12、アノード13および集電体15が固体高分子型燃料電池10の単一セルの構成であり、実際には、集電体15、カソード12、電解質膜11、アノード13、集電体15をこの順に複数組(図1では2組)積層して、固体高分子型燃料電池10は構成されている。

【0020】こうした構成の固体高分子型燃料電池10の集電体15の製造方法について、以下、詳しく説明する。なお、この集電体15は、次のようにして製造され

た熱膨張黒鉛の粉末を材料として製造される。天然の鱗片状の黒鉛粉末を用意し、この黒鉛粉末を濃硫酸や濃硝酸および混酸などに浸して、黒鉛粉末を湿式酸化させる。その後、この黒鉛粉末を900[°C]以上の高温で急速加熱すると、黒鉛の結晶構造における層間の距離が50~500倍に膨張して、熱膨張黒鉛の粉末が形成される。この熱膨張黒鉛粉末を材料として集電体15が製造される。

【0021】図2は、その集電体15の製造方法の工程を示すフローチャートである。この図2に示すように、まず、第1のプレス治具をセットする工程を実行する(ステップS1)。この工程では、具体的には、図3に示すように、前後、左右、上下の6面の内の右方向(-x方向)の側面を除く雌型52と、この雌型52に嵌合してx軸方向に移動する雄型54とからなるプレス治具50を用意し、この雌型52内に熱膨張黒鉛粉末Cを入れる。

【0022】次いで、第1のプレス治具50の雄型54を押圧移動して、熱膨張黒鉛粉末Cをx軸方向に圧縮する工程を実行する(図2のステップS2)。即ち、図3に示すように、雄型54により、熱膨張黒鉛粉末Cにx軸方向の力P<sub>x</sub>を加えることにより、熱膨張黒鉛粉末Cをx軸方向に圧縮する。なお、こうして製作される予備成形品は、図3に示すように、ピン56、58を熱膨張黒鉛粉末C中に予め埋設しておくことで、ガスマニホールドを一体成形するように構成したものでもよい。ここで、ステップS2で雄型54を押圧する圧力は0.3[ton/cm<sup>2</sup>]とした。

【0023】図2のフローチャートに戻り、続いて、ステップS2で熱膨張黒鉛粉末Cを圧縮して製作した予備成形品に第1のプレス治具50に換えて第2のプレス治具60をセットする工程を実行する(ステップS3)。この工程では、図4に示すように、前後、左右、上下の6面の内の前方(-y方向)の側面を除く雌型62と、この雌型62に嵌合してy軸方向に移動する雄型(図示せず)とからなるプレス治具60を用意し、ステップS2で熱膨張黒鉛粉末Cを圧縮して製作した予備成形品をこの雌型62内にセットする。次いで、その第2のプレス治具60の雄型を押圧移動して、予備成形品をy軸方向に圧縮する工程を実行する(ステップS4)。

即ち、図4に示すように、雄型により、予備成形品にy軸方向の力P<sub>y</sub>を加えることにより、予備成形品をy軸方向に圧縮する。なお、ここで、雄型を押圧する圧力は0.3[ton/cm<sup>2</sup>]とした。

【0024】図2のフローチャートに戻り、続いて、これまでに圧縮を施してきた予備成形品に第2のプレス治具60に換えて第3のプレス治具70をセットする工程を実行する(ステップS5)。この工程では、図5に示すように、前後、左右、上下の6面の内の上方向(-z方向)の側面を除く雌型72と、この雌型72に嵌合し

て $z$ 軸方向に移動する雄型74とからなるプレス治具70を用意し、予備成形品をこの雌型72内にセットする。次いで、その第3のプレス治具70の雄型74を押圧移動して、その予備成形品を $z$ 軸方向に圧縮する工程を実行する(ステップS6)。即ち、図5に示すように、雄型74により、予備成形品に $z$ 軸方向の力 $P_z$ を加えることにより、予備成形品を $z$ 軸方向に圧縮する。なお、雄型74の押圧面74sと、雌型72の雄型74と対向する面72sとには、複数の溝がそれぞれ形成されており、この溝により、製作される成形品は複数のリブを備えたものとなる。ここで、雄型74を押圧する圧力は $1.0 [ton/cm^2]$ とした。

【0025】ステップS6により予備成形品を $z$ 軸方向に圧縮する工程を終えると、この製造方法を終了させる。この結果、図6に示すように、4つの辺に沿って細長い孔81, 82, 83, 84が形成され、孔82と孔84との間に、孔81, 83の長手方向と平行に複数のリブ86が形成された集電体15が製造される。孔81～84は、燃料電池10を積層した際、燃料電池10を積層方向に貫通する燃料ガスの給排用の2つのマニホールドと酸素含有ガスの給排用の2つのマニホールドを構成する。また、リブ86は、カソード12の表面とで酸素含有ガスの流路を構成し、あるいはアノード13の表面とで水素ガスの流路を構成する。

【0026】以上詳述したように、この第1実施例の集電体の製造方法では、集電体15の材料である熱膨張黒鉛粉末Cを互いに垂直となる3軸方向から押圧圧縮している。このため、1軸方向に押圧圧縮した際、即ち、ステップS2の実行後には、図7の(A)に示すように、熱膨張黒鉛粉末の各結晶の配向が一方向に揃い、各結晶が鱗片状にきれいに並んだ形となつたのに対して、この製造方法を最後まで完了した際には、図7の(B)に示すように、熱膨張黒鉛粉末の各結晶の配向は上下方向および横方向などのランダムな方向となる。したがって、集電体15は特定方向に固有抵抗が高いといったことがない。これは、この集電体15を用いた固体高分子型燃料電池10の性能を高める効果を招来する。

【0027】本発明の第2実施例について、次に説明する。この第2実施例は、第1実施例の固体高分子型燃料電池10と同じ構成の燃料電池に関するもので、その固体高分子型燃料電池10に使用される集電体15の製造方法が第1実施例と相違する。図8は、この第2実施例

における集電体の製造方法の内容を示す構成図である。

【0028】図8に示すように、この第2実施例の集電体の製造方法によれば、ゴム製の雌型101内に熱膨張黒鉛粉末Cを充填し、同じくゴム製の雄型103によりその雌型101に蓋をし、これら雄型103と雌型101とを、水を充填し密封した容器105内に配置する。そして、この容器105内を加圧ポンプ107により加圧する。こうした構成により、熱膨張黒鉛粉末Cをどの方向にも等しい圧力を加圧圧縮する。なお、このときの加圧する圧力が $1.0 [ton/cm^2]$ となるように、加圧ポンプ107の吐出量を調整している。

【0029】また、雄型103の押圧面103sと、雌型101の雄型103に対向する面103sとには、複数の溝がそれぞれ形成されており、この溝により、集電体15に複数のリブを形成することが可能となる。このリブは水素ガスまたは酸素含有ガスの流路となる。

【0030】以上詳述したように、この第2実施例の集電体の製造方法によれば、熱膨張黒鉛粉末Cをどの方向からも等しい圧力を加圧圧縮している。このため、1軸方向に押圧圧縮した従来例では、熱膨張黒鉛粉末の各結晶の配向が一方向に揃ったのに対して、この実施例では、その配向を上下方向および横方向などのランダムな方向とすることができる。したがって、この第2実施例の集電体の製造方法で製造した集電体は、特定方向に固有抵抗が高いといったことがない。この結果、第1実施例と同様に、この集電体を用いた固体高分子型燃料電池10の性能を高める効果を招来する。

【0031】なお、前記第2実施例では、容器105内に水を充填して、その水を介して、雌型101および雄型103を押圧していたが、これに換えて、容器105内に油を充填して、その油を介して、雌型101および雄型103を押圧する構成としてもよく、第2実施例と同様な効果を奏することができる。

【0032】前述した第1実施例および第2実施例の製造方法で製造した集電体の固有抵抗値と強度とを従来の集電体と比較したので、次に説明する。比較する従来の集電体は、第1実施例および第2実施例と同じ熱膨張黒鉛粉末を用い、1軸方向からのプレス成形(面圧 $1.0 [ton/cm^2]$ )で製造したものである。その比較結果を40以下の表に示す。

【0033】

【表1】

	固有抵抗値 (mΩ · cm)		強度 (kgf/cm²)
	面方向: R1	層方向: R2	
第1実施例	1.0	7.0	175
第2実施例	0.9	5.0	190
従来品	0.8	50.0	180

【0034】この表に示すように、第1実施例および第2実施例では、集電体の面方向の抵抗値R1については、従来品と比べて、ほぼ同じ値（多少は高い）であるのに対して、集電体の層方向の抵抗値R2については、従来品と比べて、10分の1ほどの極端に小さい値となっている。一方、強度については、第1実施例、第2実施例、従来品の3者とも、ほぼ等しい値となっている。

【0035】この測定結果からも、第1実施例および第2実施例の製造方法で製造した集電体の固有抵抗は、層方向の値を従来品の10分の1と極端に小さくすることができ、いずれの方向にも小さな値となっていることがわかる。また、この測定結果から、第1実施例および第2実施例の製造方法によっても、従来品のものと比べて強度が低下するようなこともない。

【0036】本発明の第3実施例について、次に説明する。この第3実施例は、第2実施例とほぼ同じ構成で、相違する点は集電体15の材料として、熱膨張黒鉛粉末にカーボンブラックの粉末を添加した点が相違する。即ち、熱膨張黒鉛粉末にカーボンブラックの粉末を添加した材料を、静水圧加压によってどの方向からも等しい圧力で圧縮加压することにより、集電体15を製造する。

【0037】なお、この第3実施例では、カーボンブラックとして、白金触媒で使用したものと同じVulca\*

\*n XC-72（米国のCABOT社の商標：平均粒径30 [nm]）を使用し、その添加量を、熱膨張黒鉛粉末の重量に対してカーボンブラックの重量が5～150[%]（以下、重量部と呼ぶ）、好ましくは、50～100[重量部]とした。

【0038】この第3実施例の集電体の製造方法では、材料にカーボンブラックといった導電性の物質を添加していることから、その材料である熱膨張黒鉛粉末の結晶間に導電性物質が充填されることになる。このため、どの方向からも等しい圧力で圧縮加压することで各結晶の配向をランダムな方向とした上で、さらに、結晶の層間の固有抵抗をより小さくすることができる。したがって、固有抵抗の低い集電体を製造することができ、その結果、その集電体を燃料電池に使用することで、燃料電池の性能をより優れたものとすることができます。

【0039】なお、熱膨張黒鉛粉末に添加量100[重量部]だけカーボンブラックを添加したときのこの第3実施例の製造方法で製造した集電体について、固有抵抗値と強度とを実際に測定したので、その測定結果を以下の表に示す。

【0040】

【表2】

	固有抵抗値 (mΩ · cm)		強度 (kgf/cm²)
	面方向: R1	層方向: R2	
第3実施例	0.6	4.0	185

【0041】この表の値と、表1で示した第2実施例の値とを比較してみると、集電体の面方向の抵抗値R1および層方向の抵抗値R2について共により一層小さい値となっている。一方、強度については、第3実施例および第2実施例とも、ほぼ等しい値となっている。即ち、この測定結果からも、製造される集電体は、強度の低下を引き起こすことなしに、固有抵抗値がより一層低いものとなっていることがわかる。

【0042】なお、この第3実施例では、熱膨張黒鉛粉末にカーボンブラックを添加した材料を用いた上で、第2実施例の製造方法を採用する構成としたが、これに換

えて、同じ材料で、前記第1実施例の製造方法を採用する構成としてもよい。こうした構成によれば、第3実施例と同様に、より一層固有抵抗の低い集電体を製造することができ、その結果、その集電体を燃料電池に使用することで、燃料電池の性能をより優れたものとすることができます。

【0043】また、前記第3実施例では、集電体の材料に添加する導電性物質として、カーボンブラックを用いていたが、これに換えて、銀粉末、銅粉末等の金属材料を用いる構成としてもよい。また、前記導電性物質として、フッ素系イオン交換樹脂（アルドリッヂ社製）、ボ

リアセチレン、ポリビロール等の導電性樹脂材料を用いる構成としてもよい。さらに、その導電性樹脂材料としては、エポキシ、フェノール、ナイロン、シリコーンおよびポリプロピレン等の樹脂基材にカーボン粉末、カーボン繊維、銀粉末、銅粉末等の導電性材料を添加したものの用いる構成としてもよい。

【0044】以上本発明の実施例について説明したが、本発明はこうした実施例に何等限定されるものではなく、例えば、この発明で製造された接合体を燃料電池に換えて、水電解に用いた構成等、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において、種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

#### 【0045】

【発明の効果】以上説明したように請求項1記載の燃料電池用集電体の製造方法では、加圧圧縮を複数の方向から行なうことにより、集電体材料の結晶の配向を上下方向および横方向などのランダムな方向として集電体を製造することができる。このため、集電体の固有抵抗をいずれの方向でも低くすることができ、この結果、燃料電池の性能を向上することができる。

【0046】請求項2記載の燃料電池用集電体の製造方法では、材料に導電性物質を添加していることから、集電体の結晶間にその導電性物質が充填されることになる。このため、集電体の固有抵抗をより一層低くして、燃料電池の性能の向上をより一層図ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例の製造方法で製造される集電体を使用した固体高分子型燃料電池10の単一セルの構造図である。

【図2】その集電体の製造方法の工程を示すフローチャートである。

【図3】x軸方向への押圧圧縮を行なう第1のプレス治具50を示す説明図である。

【図4】y軸方向への押圧圧縮を行なう第2のプレス治具60を示す説明図である。

【図5】z軸方向への押圧圧縮を行なう第3のプレス治具70を示す説明図である。

【図6】その集電体の製造方法で製造される集電体の平面図である。

【図7】熱膨張黒鉛粉末の結晶の配向の変化を示す説明図である。

【図8】第2実施例における集電体の製造方法の内容を示す構成図である。

【図9】従来の集電体の製造方法の内容を示す構成図である。

【図10】黒鉛の結晶構造の模式図である。

#### 【符号の説明】

10…固体高分子型燃料電池

11…電解質膜

12…カソード

13…アノード

15…集電体

15a…酸素含有ガス流路

15b…水素ガス流路

20…サンドイッチ構造

50…第1のプレス治具

52…雌型

54…雄型

56, 58…ピン

60…第2のプレス治具

62…雌型

70…第3のプレス治具

72…雌型

74…雄型

101…雌型

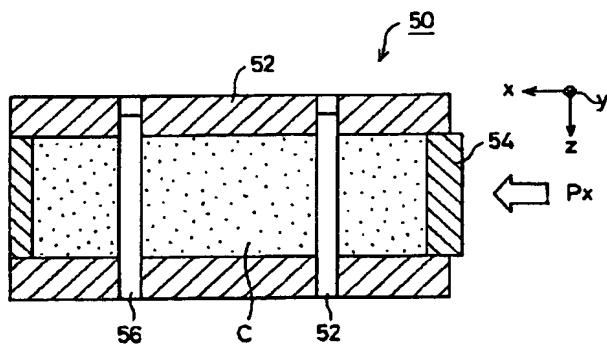
103…雄型

105…容器

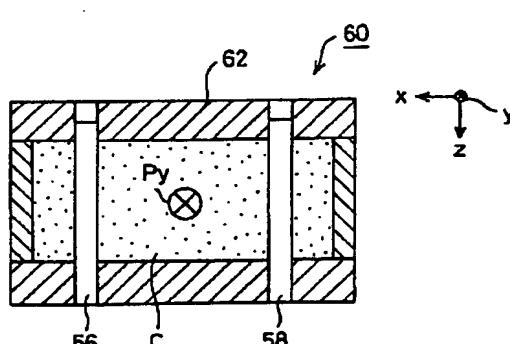
107…加圧ポンプ

C…熱膨張黒鉛粉末

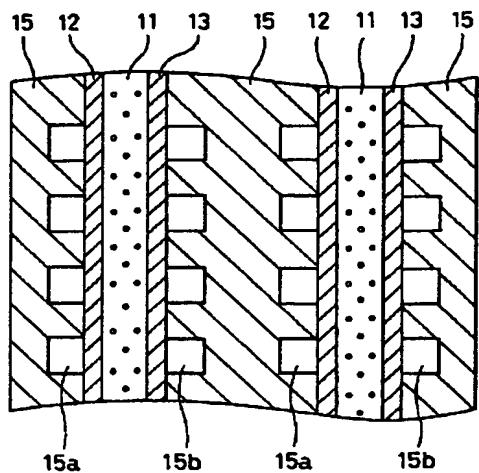
【図3】



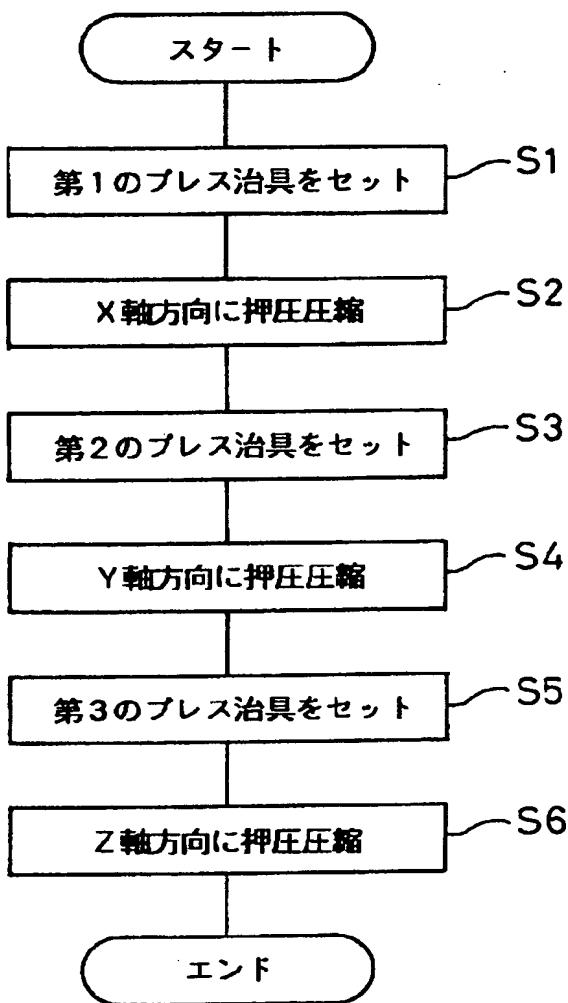
【図4】



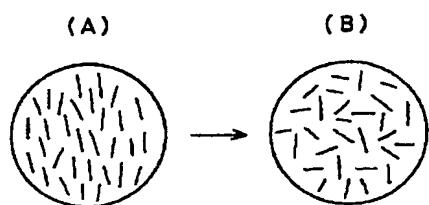
【図1】



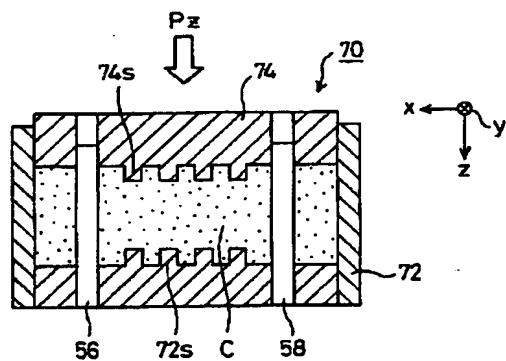
【図2】



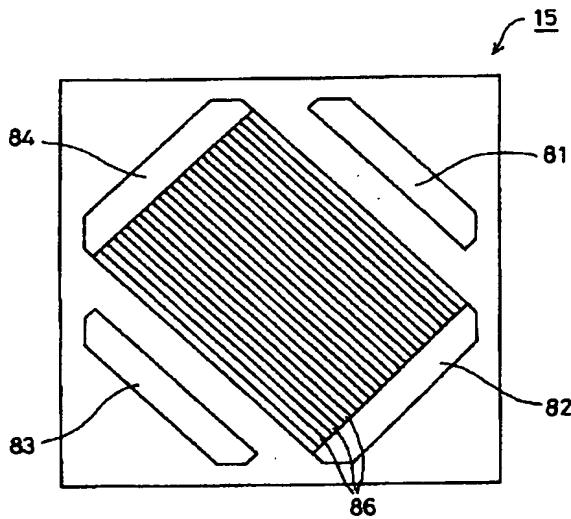
【図7】



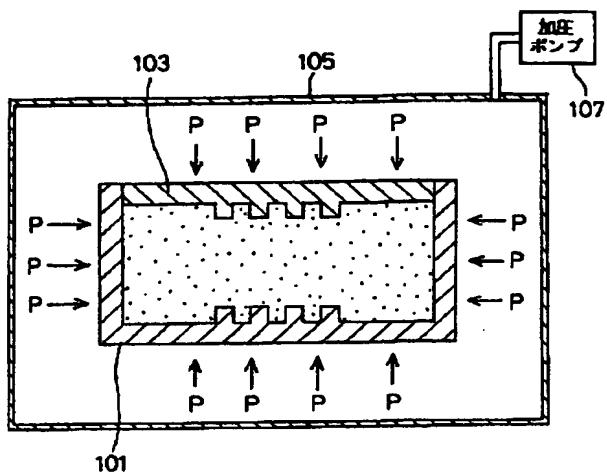
【図5】



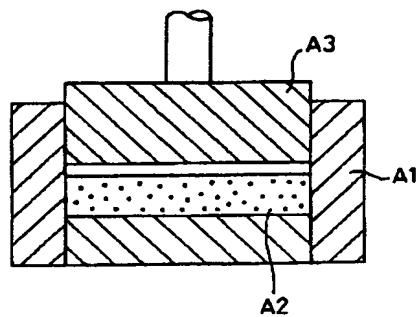
【図6】



【図 8】



【図 9】



【図 10】

